

AN 2000:454387 CAPLUS  
 DN 133:58703  
 ED Entered STN: 06 Jul 2000  
 TI Preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number  
 IN Amagai, Shoichi; Yoshimura, Yuichi; Takeuchi, Motoharu; Niimi, Norimoto; Horikoshi, Hiroshi; Shimuta, Masanori; Uemura, Nobuyuki  
 PA Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 18 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C07D331-02  
 ICS G02B001-04  
 CC 27-4 (Heterocyclic Compounds (One Hetero Atom))  
 Section cross-reference(s): 35, 63, 73

FAN.CNT 1

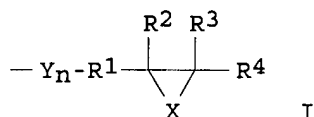
	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000186086	A2	20000704	JP 1999-293017	19991014
PRAI	JP 1998-293773	A	19981015		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2000186086	ICM	C07D331-02
	ICS	G02B001-04

OS CASREACT 133:58703

GI



AB Episulfides having the structures of I (R1 = C1-10 hydrocarbyl, bond; R2-R4 = C1-10 hydrocarbyl, H; X = S; Y = O, S Se, Te; n = 0 1) are prepared by treatment of epoxides I (R1-R4, Y, n = same as above; X = O) with thiocyanate salts at 10-40° in mixts. of water and organic solvents, with which the epoxides are miscible. The episulfides are also useful in manufacture of other optical materials, e.g. optical fibers, filters, etc. Bis(β-epoxypropylthio)ethane was treated with K thiocyanate at 15° for 15 h in aqueous MeOH to give 77% bis(β-epithiopropylthio)ethane. Polymerization of the product in a mold gave a lens with refractive index 1.71 and and Abbe number 36.

ST eyeglass lens material episulfide prepn; optical material episulfide prepn; sulfuration epoxide water methanol mixed solvent; thiocyanate sulfuration epoxide mixed solvent

IT Alcohols, uses  
 RL: NUU (Other use, unclassified); USES (Uses)  
 (C≤3, mixed solvent system containing; preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

IT Solvents  
 (organic, mixed; preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

IT Eyeglass lenses  
 Sulfuration  
 (preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

IT Polythioethers  
 RL: DEV (Device component use); PRP (Properties); SPN (Synthetic preparation); THU (Therapeutic use); BIOL (Biological study); PREP

103296-84-0

207556-36-3

(Preparation); USES (Uses)

(preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

IT Optical materials

(preparation of episulfides as materials for optical materials high refractive index and Abbe number)

IT 64-17-5, Ethanol, uses 67-56-1, Methanol, uses

RL: NUU (Other use, unclassified); USES (Uses)

(mixed solvent system containing; preparation of episulfides as materials

for

eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

IT 188830-00-4P 188830-03-7P 188830-04-8P

RL: DEV (Device component use); PRP (Properties); SPN (Synthetic preparation); THU (Therapeutic use); BIOL (Biological study); PREP (Preparation); USES (Uses)

(preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

IT 188829-92-7P 188829-96-1P 188829-97-2P

RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent)

(preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

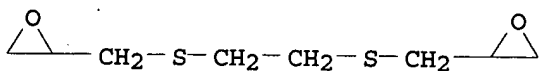
IT 333-20-0, Potassium thiocyanate 540-72-7, Sodium thiocyanate

14974-71-1 103296-84-0 207556-36-3

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(preparation of episulfides as materials for eyeglass lenses with high refractive index and Abbe number)

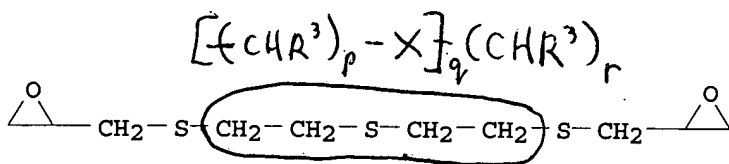
RN 103296-84-0 REGISTRY  
ED Entered STN: 19 Jul 1986  
CN Oxirane, 2,2'-[1,2-ethanediylbis(thiomethylene)]bis- (9CI) (CA  
INDEX NAME)  
OTHER NAMES:  
CN 1,2-Bis(glycidylthio)ethane  
FS 3D CONCORD  
MF C8 H14 O2 S2  
CI COM  
SR CA  
LC STN Files: CA, CAPLUS, CASREACT, USPATFULL



\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

12 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)  
12 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

RN 207556-36-3 REGISTRY  
 ED Entered STN: 24 Jun 1998  
 CN Oxirane, 2,2'-[thiobis(2,1-ethanediylthiomethylene)]bis- (9CI) (CA INDEX NAME)  
 FS 3D CONCORD  
 MF C10 H18 O2 S3  
 CI COM  
 SR CA  
 LC STN Files: CA, CAPLUS, CASREACT



$$R^3 = H$$

$$X = S$$

$$p = 2$$

$$q = 1$$

$$r = 2$$

\*\*PROPERTY DATA AVAILABLE IN THE 'PROP' FORMAT\*\*

7 REFERENCES IN FILE CA (1907 TO DATE)

7 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1907 TO DATE)

DERWENT-ACC-NO: 2000-620885

DERWENT-WEEK: 200060

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Production of episulfide compound, useful as an optical material, by allowing thiocyanate to react with an epoxy compound in a specific temperature range and solvent

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC[MITN]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0293773 (October 15, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 2000186086 A</u>	July 4, 2000	N/A	018	C07D 331/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000186086A	N/A	1999JP0293017	October 14, 1999

INT-CL (IPC): C07D331/02, G02B001/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000186086A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Production of an episulfide compound (2) by allowing thiocyanate to react with an epoxy compound (1) is new, which is characterized by allowing the reaction to proceed at temperatures ranging from 10 to 40 deg. C in a mixed solvent of an organic solvent capable of dissolving the epoxy compound and water.

DETAILED DESCRIPTION - Production of an episulfide compound represented by the following formula (2) by allowing thiocyanate to react with an epoxy compound represented by the following formula (1) is new, which is characterized by allowing the reaction to proceed at temperatures ranging from 10 to 40 deg. C in a mixed solvent of an organic solvent capable of dissolving the epoxy compound and water.

R1 = 0-10C hydrocarbon;

R2, R3 and R4 = 1-10C hydrocarbon group or H;

Y = O, S, Se or Te;

n = 0 or 1.

USE - The episulfide compound of this invention is useful as an optical material including e.g. plastic lens, prism, optical fiber, information recording substrate and filter, especially plastic lens for eyeglasses.

ADVANTAGE - By the present invention, the quality of optical materials of high refractive index having the balance of high refractive index and Abbe's number is remarkably improved.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PRODUCE COMPOUND USEFUL OPTICAL MATERIAL ALLOW THIOCYANATE REACT  
EPOXY COMPOUND SPECIFIC TEMPERATURE RANGE SOLVENT

DERWENT-CLASS: A41 E12 E13 P81

PAT-NO: JP02000186086A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000186086 A  
TITLE: PRODUCTION OF EPISULFIDE COMPOUND  
PUBN-DATE: July 4, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AMETANI, SHOICHI	N/A
YOSHIMURA, YUICHI	N/A
TAKEUCHI, MOTOHARU	N/A
NIIMI, TOKUKI	N/A
HORIKOSHI, YU	N/A
SHIMUTA, MASANORI	N/A
UEMURA, NOBUYUKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI GAS CHEM CO INC	N/A

APPL-NO: JP11293017

APPL-DATE: October 14, 1999

PRIORITY-DATA: 10293773 ( October 15, 1998)

INT-CL (IPC): C07D331/02, G02B001/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound useful for an optical material of a high quality having high refractive index at a high yield by reacting a specific epoxy compound with a thiocyanate compound in a specific solvent at a specific range of temperature.

SOLUTION: This compound has a structure of formula II and is obtained by reacting an epoxy compound (e.g. an organic compound having an epithio group, an epithioalkoxy group, an epithioalkylthio group, an epithioalkylseleno group or an epithioalkyltelluro group) having a structure of formula I [R1 is a 0-10C hydrocarbon; R2-R4 are each a 1-10C hydrocarbon group or H; Y is O, S, Se or Te; (n) is 0 or 1] with a thiocyanate compound in a mixed solvent of an organic solvent in which the epoxy compound can be dissolved (preferably an alcohol, especially an alcohol having 3C) with water (preferably a volume ratio of water/organic solvent is 0.1-10.0) at 10-40°C.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-186086

(P2000-186086A)

(43) 公開日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード (参考)

C 0 7 D 331/02

C 0 7 D 331/02

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平11-293017

(22) 出願日 平成11年10月14日 (1999. 10. 14)

(31) 優先権主張番号 特願平10-293773

(32) 優先日 平成10年10月15日 (1998. 10. 15)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

(72) 発明者 雨谷 章一

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦

斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 吉村 祐一

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦

斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 竹内 基晴

東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦

斯化学株式会社東京研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エビスルフィド化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 エポキシ化合物にチオシアン酸塩を反応させてエビスルフィド化合物を製造するための適正な反応条件を開発し、反応収率を向上させる。

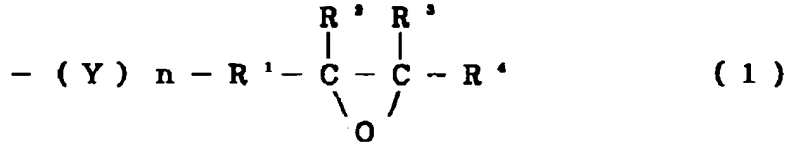
【解決手段】 エポキシ化合物が溶解可能な有機溶媒と水との混合溶媒を使用し、10～40℃の温度で反応を行う。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記(1)式で表される構造を有するエポキシ化合物にチオシアン酸塩を反応させて下記(2)式で表される構造を有するエビスルフィド化合物を製造する\*

\* 方法において、エポキシ化合物が溶解可能な有機溶媒と水との混合溶媒中、10～40℃の温度で反応を行うことを特徴とするエビスルフィド化合物の製造方法。

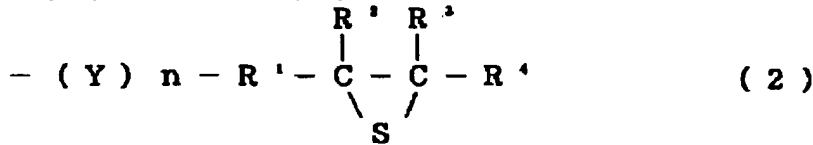
【化1】



(式中、R<sup>1</sup> は炭素数0～10の炭化水素、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 10※は0または1を示す。)

およびR<sup>4</sup> はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基また 【化2】

は水素を示す。YはO、S、SeまたはTeを示し、n※



(式中、R<sup>1</sup> は炭素数0～10の炭化水素、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> およびR<sup>4</sup> はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素を示す。Yは、O、S、SeまたはTeを示し、nは0または1を示す。)

【請求項2】混合溶媒の混合比が水／有機溶媒の体積比で、0.1～10.0である請求項1記載のエビスルフィド化合物の製造方法。

【請求項3】有機溶媒が、アルコールである請求項1記載のエビスルフィド化合物の製造方法。

【請求項4】アルコールが、炭素数3以下である請求項3記載のエビスルフィド化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基板、フィルター等の光学材料、中でも、眼鏡用プラスチックレンズを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プラスチック材料は軽量かつ韌性に富み、また染色が容易であることから、各種光学材料、特に眼鏡レンズに近年多用されている。光学材料、中でも眼鏡レンズに特に要求される性能は、低比重に加えるに、高透明性および低黄色度、光学性能として高屈折率と高アッベ数であり、高屈折率はレンズの薄肉化を可能とし、高アッベ数はレンズの色収差を低減する。本願発明者らは薄い肉厚および低い色収差を有する屈折率1.★

★7以上かつアッベ数35以上の光学材料を可能とする新規なエビスルフィド化合物を見だし、先に特許出願を行った(特開平9-71580、特開平9-110979、特開平9-255781)。しかしながら、ここで見い出されたエビスルフィド化合物は、反応条件によっては着色およびポリマーが生成し、その結果、反応収率の低下や該化合物を重合して得られる光学材料の黄色化や白濁化さらには耐熱性の低下により、レンズの品質の低下が発生した。そのため、エビスルフィド化合物を製造する際の反応条件の適正化が望まれていた。

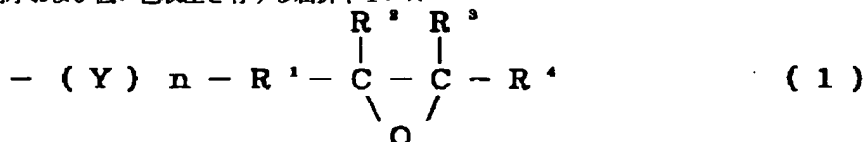
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、エビスルフィド化合物の適正な反応条件を開発し、反応収率を向上させ、従来技術では不可能であった高い屈折率とアッベ数のバランスを有する高屈折率光学材料の品質を高めることにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、下記(1)式で表されるエポキシ化合物にチオシアン酸塩を反応させて下記(2)式で表されるエビチオ構造を有するエビスルフィド化合物を製造する方法において、エポキシ化合物が溶解可能な有機溶媒と水との混合溶媒中、10～40℃の温度で反応を行うことを特徴とする製造方法により解決した。

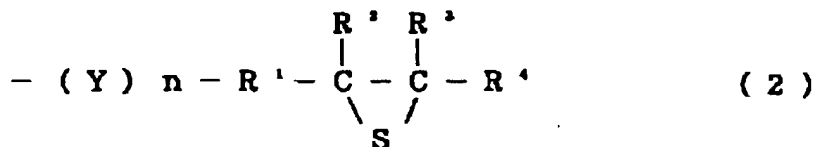
【化3】



(式中、R<sup>1</sup> は炭素数0～10の炭化水素、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> ☆は水素を示す。YはO、S、SeまたはTeを示し、n およびR<sup>4</sup> はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基また☆50 は0または1を示す。)



## 【化4】



(式中、 $R^1$  は炭素数1～10の炭化水素、 $R^2$ 、 $R^3$  および $R^4$  はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素を示す。YはO、S、SeまたはTeを示し、nは0または1を示す。)

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明で製造するエビスルフィド化合物は、光学材料とした時に高い屈折率と高いアッペ数および両者の良好なバランスを発現するものであり、従って上記(1)式中の $R^1$  は好ましくはメチレンおよびエチレンであり、 $R^2$ 、 $R^3$  および $R^4$  は好ましくは水素およびメチル基である。より好ましくは $R^1$  はメチレンであり、 $R^2$ 、 $R^3$  および $R^4$  は水素である。nは0～1を表すが、好ましくはnが1である。YはO、S、SeまたはTeの何れでも構わないが、高屈折率を志向する場合はS、SeまたはTeが有利である。

【0006】本発明の上記(1)式で表される構造を有するエビスルフィド化合物とはこの条件を満たす有機化合物をすべて包括するが、より好ましくは、上記(1)式で表される構造を2個以上有する化合物である。上記(1)式で表される構造を有する化合物の具体例は以下のものである。

(A) エピチオ基を有する有機化合物

(B) エピチオアルキルオキシ基を有する有機化合物

(C) エピチオアルキルチオ基を有する有機化合物

(D) エピチオアルキルセレン基を有する有機化合物

(E) エピチオアルキルテルロ基を有する有機化合物

以上の(A)、(B)、(C)、(D)、(E)の有機化合物は鎖状化合物、分岐状化合物、脂肪族環状化合物、芳香族化合物、または窒素、酸素、硫黄、セレン、テルル原子を含むヘテロ環化合物を主骨格とするものであり、エピチオ基、エピチオアルキルオキシ基、エピチオアルキルチオ基、エピチオアルキルセレン基、エピチオアルキルテルロ基を1分子中に同時に有してもかまわない。さらにこれらの化合物は、分子内に、スルフィド、セレニド、テルリド、エーテル、スルホン、ケトン、エステル、アミド、ウレタン等の結合を含んでもよい。

【0007】(A)のエピチオ基を1個以上有する有機化合物の好ましい具体例は、エポキシ基(グリシジル基ではない)を有する化合物のエポキシ基の1個以上をエピチオ基に置換した化合物を代表例としてあげることができる。より具体的な例示方法をとるとすれば、以下を代表例としてあげることができる。

鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物：1、1-ビス(エ\*

\*エピチオエチル)メタン

1-(エピチオエチル)-1-(β-エピチオプロピル)メタン

10 1、1-ビス(β-エピチオプロピル)メタン

1-(エピチオエチル)-1-(β-エピチオプロピル)エタン、1、2-ビス(β-エピチオプロピル)エタン

1-(エピチオエチル)-3-(β-エピチオプロピル)ブタン、1、3-ビス(β-エピチオプロピル)プロパン、1-(エピチオエチル)-4-(β-エピチオプロピル)ペンタン

1、4-ビス(β-エピチオプロピル)ブタン、1-(エピチオエチル)-5-(β-エピチオプロピル)ヘキサン、1-(エピチオエチル)-2-(γ-エピチオ

20 プチルチオ)エタン、1-(エピチオエチル)-2-

[2-(γ-エピチオプチルチオ)エチルチオ]エタン、テトラキス(β-エピチオプロピル)メタン、1、

1、1-トリス(β-エピチオプロピル)プロパン、1、3-ビス(β-エピチオプロピル)-1-(β-エ

ピチオプロピル)-2-チアプロパン、1、5-ビス(β-エピチオプロピル)-2、4-ビス(β-エ

ピチオプロピル)-3-チアペンタン、

脂肪族環状骨格を有する化合物：1、3または1、4-

30 ビス(エピチオエチル)シクロヘキサン、1、3または

1、4-ビス(β-エピチオプロピル)シクロヘキサン、2、5-ビス(エピチオエチル)-1、4-ジチア

ン、2、5-ビス(β-エピチオプロピル)-1、4-ジチア

ン、4-エピチオエチル-1、2-シクロヘキセン

スルフィド、4-エポキシ-1、2-シクロヘキセン

スルフィド、等の脂肪族環状構造を1個有する化合物

や、2、2-ビス[4-(エピチオエチル)シクロヘキシル]プロパン、2、2-ビス[4-(β-エピチオ

40 プロピル)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-(エ

ピチオエチル)シクロヘキシル]メタン、ビス[4-(β-エピチオプロピル)シクロヘキシル]メタン、ビス

[4-(β-エピチオプロピル)シクロヘキシル]スル

フィド、ビス[4-(エピチオエチル)シクロヘキシル]スルフィド、等の脂肪族環状構造を2個有する化

合物。

芳香族骨格を有する化合物：1、3または1、4-ビス(エピチオエチル)ベンゼン、1、3または1、4-ビス(β-エピチオプロピル)ベンゼン、等の芳香族骨格

を1個有する化合物や、ビス[4-(エピチオエチル)フェニル]メタン、ビス[4-(β-エピチオプロ

ル)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-(エピチオエチル)フェニル]アロパン、2, 2-ビス[4-(β-エピチオアロピル)フェニル]アロパン、ビス[4-(エピチオエチル)フェニル]スルフィド、ビス[4-(β-エピチオアロピル)フェニル]スルフィド、ビス[4-(エピチオエチル)フェニル]スルホン、ビス[4-(β-エピチオアロピル)フェニル]スルホン、4, 4'-ビス(エピチオエチル)ビフェニル、4, 4'-ビス(β-エピチオアロピル)ビフェニル、等の芳香族骨格を2個有する化合物。さらには、これらの化合物のエピチオ基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物も例示となる。

【0008】(B)のエピチオアルキルオキシ基を1個以上有する有機化合物の好ましい具体例は、エビハロヒドリンから誘導されるエポキシ化合物のグリシジル基の1個以上をエピチオアルキルオキシ基(チオグリシジル基)に置換した化合物を代表例としてあげることができる。該エポキシ化合物の具体例としては、ヒドロキノ、カテコール、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールスルホン、ビスフェノールエーテル、ビスフェノールスルフィド、ハロゲン化ビスフェノールA、ノボラック樹脂等の多価フェノール化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるフェノール系エポキシ化合物;エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、アロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-アロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトール、1, 3-または1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 3-または1, 4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA・アロピレンオキサイド付加物等の多価アルコール化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるアルコール系エポキシ化合物;アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘット酸、ナジック酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、トリメリット酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等の多価カルボン酸化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるグリシジレステル系エポキシ化合物;エチレンジアミン、1, 2-ジアミノアロパン、1, 3-ジアミノアロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキ

サン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、ビス-(3-アミノアロピル)エーテル、1, 2-ビス-(3-アミノアロピル)エタン、1, 3-ビス-(3-アミノアロピル)-2, 2'-ジメチルアロパン、1, 2-, 1, 3-または1, 4-ビスアミノシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-または1, 4-ビスアミノアロピルシクロヘキサン、水添4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、1, 4-ビスアミノアロピルビベラジン、m-, またはp-フェニレンジアミン、2, 4-または2, 6-トリレンジアミン、m-, またはp-キシリレンジアミン、1, 5-または、2, 6-ナフタレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-(4, 4'-ジアミノジフェニル)アロパン等の一級ジアミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノアロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノアロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノアロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノアロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、ビベラジン、2-メチルビベラジン、2, 5-あるいは2, 6-ジメチルビベラジン、ホモビベラジン、1, 1-ジ(4-ビベリジル)-メタン、1, 2-ジ(4-ビベリジル)-エタン、1, 3-ジ(4-ビベリジル)-アロパン、1, 4-ジ(4-ビベリジル)-ブタン等の二級ジアミンとエビハロヒドリンの縮合により製造されるアミン系エポキシ化合物;上述の多価アルコール、フェノール化合物とジイソシアネートおよびグリシドール等から製造されるウレタン系エポキシ化合物等をあげることができる。より具体的な例示方法をとるならば、以下のものを代表例としてあげることができる。

鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物:ビス(β-エピチオアロピル)エーテル

ビス(β-エピチオアロピルオキシ)メタン、1, 2-ビス(β-エピチオアロピルオキシ)エタン、1, 3-ビス(β-エピチオアロピルオキシ)アロパン、1, 2-ビス(β-エピチオアロピルオキシ)アロパン、1-(β-エピチオアロピルオキシ)-2-(β-エピチオアロピルオキシメチル)アロパン、1, 4-ビス(β-

エビチオプロピルオキシ)ブタン、1, 3-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)ブタン、1-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-3-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)ブタン、1, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)ペンタン、1-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-4-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)ペンタン、1, 6-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)ヘキサン、1-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-5-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)ヘキサン、1-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-2-[(2- $\beta$ -エビチオプロピルオキシエチル)オキシ]エタン、1-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-2-[[2-(2- $\beta$ -エビチオプロピルオキシエチル)オキシエチル]オキシ]エタン等の鎖状有機化合物等を、また、テトラキス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)メタン、1, 1, 1-トリス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)プロパン、1, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-2-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)-3-チアペンタン、1, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-2, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)-3-チアペンタン、1-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-2, 2-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)-4-チアヘキサン、1, 5, 6-トリス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-4-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)-3-チアヘキサン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-4-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-4, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-4, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-2, 4, 5-トリス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-2, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 9-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-5-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)-5-[(2- $\beta$ -エビチオプロピルオキシエチル)オキシメチル]-3, 7-ジチアノナン、1, 10-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-5, 6-ビス[(2- $\beta$ -エビチオプロピルオキシエチル)オキシ]-3, 6, 9-トリチアデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-4, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-5, 7-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-5, 7-[(2- $\beta$ -エビチオプロピルオキシエチル)オキシ

シメチル]-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)-4, 7-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン等、

脂肪族環状骨格を有する化合物: 1, 3または1, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)シクロヘキサン、1, 3または1, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)シクロヘキサン、ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)シクロヘキシル]メタン、2, 2-ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)シクロヘキシル]スルフィド、2, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシエチルオキシメチル)-1, 4-ジチアン等、

芳香族骨格を有する化合物: 1, 3または1, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)ベンゼン、1, 3または1, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシメチル)ベンゼン、等の芳香族骨格を1個有する化合物や、ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)フェニル]プロパン、ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)フェニル]スルホン、4, 4'-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルオキシ)ビフェニル、等の芳香族骨格を2個有する化合物。さらには、これらの化合物のエビチオ基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物も例示となる。

【0009】(C)のエビチオアルキルチオ基を1個以上有する有機化合物の好ましい具体例は、メルカプト基を有する化合物とエビハロヒドリンから誘導されるエボキシ化合物のエボキシアルキルチオ基(具体的には、 $\beta$ -エボキシプロピルチオ基)の1個以上をエビチオアルキルチオ基に置換した化合物を代表例としてあげることができる。より具体的な例示方法をとるならば、以下のものを代表例としてあげることができる。

鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物: ビス( $\beta$ -エビチオプロピル)スルフィド、ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)メタン、1, 2-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)エタン、1, 3-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)プロパン、1, 2-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)プロパン、1-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-2-( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)プロパン、1, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)ブタン、1, 3-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)ブタン、1-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-3-( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)ブタン、1, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)ペンタン、1-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-4-( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)ペンタン、1, 6-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)ヘキサ

ン、1-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-5-( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)ヘキサン、1-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-2-[(2- $\beta$ -エビチオプロピルチオエチル)チオ]エタン、1-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-2-[(2-(2- $\beta$ -エビチオプロピルチオエチル)チオエチル)チオ]エタン、テトラキス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)メタン、1, 1, 1-トリス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)プロパン、1, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-2-( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-3-チアペンタン、1, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-2, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-3-チアペンタン、1-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-2, 2-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-4-チアヘキサン、1, 5, 6-トリス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-4-( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-3-チアヘキサン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-4-( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-4, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-4, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-2, 4, 5-トリス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-2, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 9-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-5-( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-5-[(2- $\beta$ -エビチオプロピルチオエチル)チオメチル]-3, 7-ジチアノナン、1, 10-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-5, 6-ビス[(2- $\beta$ -エビチオプロピルチオエチル)チオ]-3, 6, 9-トリチアデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-4, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-5, 7-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-5, 7-[(2- $\beta$ -エビチオプロピルチオエチル)チオメチル]-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)-4, 7-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン等

エステル基とエビチオアルキルチオ基を有する鎖状化合物: テトラ[2-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)アセチルメチル]メタン、1, 1, 1-トリ[2-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)アセチルメチル]プロパン、テトラ[2-( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)アセチルメ

チル]メタン、1, 1, 1-トリ[2-( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)アセチルメチル]プロパン等  
脂肪族環状骨格を有する化合物: 1, 3または1, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)シクロヘキサン、1, 3または1, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン2, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオエチルチオメチル)-1, 4-ジチア2, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオエチルチオメチル)-1, 4-ジチア等の脂肪族環状骨格を1個有する化合物や、ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)シクロヘキシル]メタン、2, 2-ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)シクロヘキシル]スルフィド、等の脂肪族環状骨格を2個有する化合物。

芳香族骨格を有する化合物: 1, 3または1, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)ベンゼン、1, 3または1, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオメチル)ベンゼン、等の芳香族骨格を1個有する化合物や、ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)フェニル]スルホン、4, 4'-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルチオ)ビフェニル等々の芳香族骨格を2個有する化合物。さらには、これらの化合物の $\beta$ -エビチオプロピル基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物も具体例となる。

【0010】(D)エビチオアルキルセレン基を有する有機化合物の好ましい具体例は、金属セレン、アルカリ金属セレニド、アルカリ金属セレノール、アルキル(アリール)セレノール、セレン化水素等のセレン化合物とエビハロヒドリンから誘導されるエボキシ化合物のエボキシアルキルセレン基(具体的には、 $\beta$ -エボキシプロピルセレン基)の1個以上をエビチオアルキルセレン基に置換した化合物を代表例としてあげることができる。より具体的な例示方法をとるならば、以下のものを代表例としてあげることができる。

鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物: ビス( $\beta$ -エビチオプロピル)セレニド、ビス( $\beta$ -エビチオプロピル)ジセレニド、ビス( $\beta$ -エビチオプロピル)トリセレニド、ビス( $\beta$ -エビチオプロピルセレン)メタン、1, 2-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルセレン)エタン、1, 3-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルセレン)プロパン、1, 2-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルセレン)プロパン、1-( $\beta$ -エビチオプロピルセレン)-2-( $\beta$ -エビチオプロピルセレン)プロパン、1, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロピルセレン)ブタン、1, 3-ビ

ス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)ブタン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-3-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)ブタン、1, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)ペンタン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-4-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)ペンタン、1, 6-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)ヘキサン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-5-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)ヘキサン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-2-[ (2- $\beta$ -エビチオプロビルセレノエチル)チオ]エタン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-2-[ (2-(2- $\beta$ -エビチオプロビルセレノエチル)セレノエチル)チオ]エタン、テトラキス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)メタン、1, 1, 1-トリス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)プロパン、1, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-2-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)-3-チアペンタン、1, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-2, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)-3-チアペンタン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-2, 2-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)-4-チアヘキサン、1, 5, 6-トリス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-4-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)-3-チアヘキサン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-4-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-4, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-4, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-2, 4, 5-トリス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-2, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 9-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-5-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)-5-[ (2- $\beta$ -エビチオプロビルセレノエチル)セレノメチル]-3, 7-ジチアノナン、1, 10-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-5, 6-ビス[ (2- $\beta$ -エビチオプロビルセレノエチル)チオ]-3, 6, 9-トリチアデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-4, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-5, 7-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)-5, 7-[ (2- $\beta$ -エビチオプロビルセレノエチル)セレノメチル]-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロ

ルセレノ)-4, 7-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、テトラ[2-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)アセチルメチル]メタン、1, 1, 1-トリ[2-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)アセチルメチル]プロパン、テトラ[2-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)アセチルメチル]メタン、1, 1, 1-トリ[2-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)アセチルメチル]プロパン、ビス(5, 6-エビチオ-3-セレノヘキシル)セレニド、2, 3-ビス(6, 7-チオエボキシ-1-セレナ-4-セレノヘプチル)-1-(3, 4-チオエボキシ-1-セレノブチル)プロパン、1, 1, 3, 3, -テトラキス(4, 5-チオエボキシ-2-セレノベンチル)-2-セレナプロパン、ビス(4, 5-チオエボキシ-2-セレノベンチル)-3, 6, 9-トリセレナウンデカン-1, 11-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-セレノブチル)、1, 4-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-セレノブチル)-2, 3-ビス(6, 7-チオエボキシ-1-セレナ-4-セレノヘプチル)ブタン、トリス(4, 5-チオエボキシ-2-セレノベンチル)-3-セレナ-6-チアオクタン-1, 8-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-セレノブチル)、ビス(5, 6-エビチオ-3-セレノヘキシル)テルリド、2, 3-ビス(6, 7-チオエボキシ-1-テルラ-4-セレノヘプチル)-1-(3, 4-チオエボキシ-1-セレノブチル)プロパン、1, 1, 3, 3, -テトラキス(4, 5-チオエボキシ-2-セレノベンチル)-2-テルラプロパン、ビス(4, 5-チオエボキシ-2-セレノベンチル)-3, 6, 9-トリテレラウンデカン-1, 11-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-セレノブチル)、1, 4-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-セレノブチル)-2, 3-ビス(6, 7-チオエボキシ-1-テルラ-4-セレノヘプチル)ブタン、トリス(4, 5-チオエボキシ-2-セレノベンチル)-3-テルラ-6-チアオクタン-1, 8-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-セレノブチル)等

脂肪族環状骨格を有する化合物：(1, 3または1, 4)-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)シクロヘキサン、(1, 3または1, 4)-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)シクロヘキサン、ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)シクロヘキシル]メタン、2, 2-ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロビルセレノ)シクロヘキシル]スルフィド、2, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレノエチルチオメチル)-1, 4-ジチアン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビス(3, 4-エビチオ-1-セレノブチル)-1, 4-ジセレナン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビス(4, 5-エビチオ-

2-セレノベンチル)-1, 4-ジセレナン、(2, 4 または2, 5または5, 6)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)-1, 3-ジセレナン、(2, 4 または2, 5または5, 6)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1, 3-ジセレナン、(2, 3または2, 5または2, 6または3, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)-1-チア-4-セレナン、(2, 3または2, 5または2, 6または3, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1-チア-4-セレナン、(2, 4または4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)-1, 3-ジセレノラン、(2, 4または4, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1, 3-ジセレノラン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)-1-チア-3-セレノラン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1-チア-3-セレノラン、2, 6-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1, 3, 5-トリセレナン、ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)トリシクロセレナオクタン、ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)ジシクロセレナノナン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)セレノファン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)セレノファン、2-(4, 5-チオエボキシ-2-セレノベンチル)-5-(3, 4-チオエボキシ-1-セレノブチル)-1-セレナシクロヘキサン、(2, 3または2, 4または2, 5または2, 6または3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-セレノブチル)-1-セレナシクロヘキサン、(2, 3または2, 4または2, 5または2, 6または3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(4, 5-チオエボキシ-2-セレノベンチル)-1-セレナシクロヘキサン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)-1, 4-ジテルラン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1, 4-ジテルラン、(2, 4または2, 5または5, 6)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)-1, 3-ジテルラン、(2, 4または2, 5または5, 6)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1, 3-ジテルラン、(2, 3または2, 5または2, 6または3, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)-1-チア-4-テルラン、(2, 3または2, 5または2, 6または3, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1-チア-4-テルラン、(2, 4または4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)-1, 3-ジテルロラン、(2, 4または4, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1, 3-ジテルロラン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)-1-チア-3-テルロラン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1-チア-3-テルロラン、2, 6-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1, 3, 5-トリテルラン、ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)トリシクロテルラオクタン、ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)ジシクロテルラノナン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)テルロファン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)テルロファン、2-(4, 5-チオエボキシ-2-セレノベンチル)-5-(3, 4-チオエボキシ-1-セレノブチル)-1-テルラシクロヘキサン、(2, 3または2, 4または2, 5または2, 6または3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-セレノブチル)-1-テルラシクロヘキサン、(2, 3または2, 4または2, 5または2, 6または3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(4, 5-チオエボキシ-2-セレノベンチル)-1-テルラシクロヘキサン等

芳香族骨格を有する化合物：(1, 3または1, 4)-ビス( $\beta$ -エピチオアプロビルセレノ)ベンゼン、(1, 3または1, 4)-ビス( $\beta$ -エピチオアプロビルセレノメチル)ベンゼン、ビス[4-( $\beta$ -エピチオアプロビルセレノ)フェニル]メタン、2, 2'-ビス[4-( $\beta$ -エピチオアプロビルセレノ)フェニル]アロパン、ビス[4-( $\beta$ -エピチオアプロビルセレノ)フェニル]スルフィド、ビス[4-( $\beta$ -エピチオアプロビルセレノ)フェニル]スルホン、4, 4'-ビス( $\beta$ -エピチオアプロビルセレノ)ビフェニル等

さらには、これらの化合物の $\beta$ -エピチオアプロビル基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物も具体例となる。

【0011】(E)エピチオアルキルテルロ基を有する有機化合物の好ましい具体例は、金属テルル、アルカリ金属テルリド、アルカリ金属テルロール、アルキル(アリール)テルロール、テルル化水素等のテルル化合物とエピハロヒドリンから誘導されるエボキシ化合物のエボキシアルキルテルロ基(具体的には、 $\beta$ -エボキシアプロビルテルロ基)の1個以上をエピチオアルキルテルロ基に置換した化合物を代表例としてあげることができる。より具体的な例示方法をとるならば、以下のものを代表例としてあげることができる。

鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物：ビス( $\beta$ -エピチオアプロビル)テルリド、ビス( $\beta$ -エピチオアプロビル)ジテルリド、ビス( $\beta$ -エピチオアプロビル)トリテルリ

5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1, 3-ジテルロラン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)-1-チア-3-テルロラン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1-チア-3-テルロラン、2, 6-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)-1, 3, 5-トリテルラン、ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)トリシクロテルラオクタン、ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)ジシクロテルラノナン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(3, 4-エピチオ-1-セレノブチル)テルロファン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(4, 5-エピチオ-2-セレノベンチル)テルロファン、2-(4, 5-チオエボキシ-2-セレノベンチル)-5-(3, 4-チオエボキシ-1-セレノブチル)-1-テルラシクロヘキサン、(2, 3または2, 4または2, 5または2, 6または3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-セレノブチル)-1-テルラシクロヘキサン、(2, 3または2, 4または2, 5または2, 6または3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(4, 5-チオエボキシ-2-セレノベンチル)-1-テルラシクロヘキサン等

芳香族骨格を有する化合物：(1, 3または1, 4)-ビス( $\beta$ -エピチオアプロビルセレノ)ベンゼン、(1, 3または1, 4)-ビス( $\beta$ -エピチオアプロビルセレノメチル)ベンゼン、ビス[4-( $\beta$ -エピチオアプロビルセレノ)フェニル]メタン、2, 2'-ビス[4-( $\beta$ -エピチオアプロビルセレノ)フェニル]アロパン、ビス[4-( $\beta$ -エピチオアプロビルセレノ)フェニル]スルフィド、ビス[4-( $\beta$ -エピチオアプロビルセレノ)フェニル]スルホン、4, 4'-ビス( $\beta$ -エピチオアプロビルセレノ)ビフェニル等

さらには、これらの化合物の $\beta$ -エピチオアプロビル基の水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物も具体例となる。

【0011】(E)エピチオアルキルテルロ基を有する有機化合物の好ましい具体例は、金属テルル、アルカリ金属テルリド、アルカリ金属テルロール、アルキル(アリール)テルロール、テルル化水素等のテルル化合物とエピハロヒドリンから誘導されるエボキシ化合物のエボキシアルキルテルロ基(具体的には、 $\beta$ -エボキシアプロビルテルロ基)の1個以上をエピチオアルキルテルロ基に置換した化合物を代表例としてあげることができる。より具体的な例示方法をとるならば、以下のものを代表例としてあげることができる。

鎖状脂肪族骨格を有する有機化合物：ビス( $\beta$ -エピチオアプロビル)テルリド、ビス( $\beta$ -エピチオアプロビル)ジテルリド、ビス( $\beta$ -エピチオアプロビル)トリテルリ

ド、ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)メタン、1、  
 2-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)エタン、1、  
 3-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)プロパン、  
 1、2-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)プロパ  
 ン、1-( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)-2-( $\beta$ -  
 エピチオプロピルテルロメチル)プロパン、1、4-ビ  
 ス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)ブタン、1、3-ビ  
 ス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)ブタン、1-( $\beta$ -  
 エピチオプロピルテルロ)-3-( $\beta$ -エピチオプロピ  
 ルテルロメチル)ブタン、1、5-ビス( $\beta$ -エピチオ  
 プロピルテルロ)ペンタン、1-( $\beta$ -エピチオプロピ  
 ルテルロ)-4-( $\beta$ -エピチオプロピルテルロメチ  
 ル)ペンタン、1、6-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテ  
 ルロ)ヘキサン、1-( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)  
 -5-( $\beta$ -エピチオプロピルテルロメチル)ヘキサ  
 ン、1-( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)-2-[ (2-  
 $\beta$ -エピチオプロピルテルロエチル)チオ]エタン、  
 1-( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)-2-[ (2-  
 (2- $\beta$ -エピチオプロピルテルロエチル)テルロエチ  
 ル)チオ]エタン、テトラキス( $\beta$ -エピチオプロピ  
 ルテルロメチル)メタン、1、1、1-トリス( $\beta$ -エピ  
 チオプロピルテルロメチル)プロパン、1、5-ビス  
 ( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)-2-( $\beta$ -エピチオ  
 プロピルテルロメチル)-3-チアペンタン、1、5-  
 ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)-2、4-ビス  
 ( $\beta$ -エピチオプロピルテルロメチル)-3-チアペン  
 タン、1-( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)-2、2-  
 ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロメチル)-4-チア  
 ヘキサン、1、5、6-トリス( $\beta$ -エピチオプロピル  
 テルロ)-4-( $\beta$ -エピチオプロピルテルロメチル)  
 -3-チアヘキサン、1、8-ビス( $\beta$ -エピチオプロ  
 ピルテルロ)-4-( $\beta$ -エピチオプロピルテルロメチ  
 ル)-3、6-ジチアオクタン、1、8-ビス( $\beta$ -エ  
 ピチオプロピルテルロ)-4、5-ビス( $\beta$ -エピチオ  
 プロピルテルロメチル)-3、6-ジチアオクタン、1、  
 8-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)-4、4-ビ  
 ス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロメチル)-3、6-ジ  
 チアオクタン、1、8-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテ  
 ルロ)-2、4、5-トリス( $\beta$ -エピチオプロピルテ  
 ルロメチル)-3、6-ジチアオクタン、1、8-ビス  
 ( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)-2、5-ビス( $\beta$ -  
 エピチオプロピルテルロメチル)-3、6-ジチアオク  
 タン、1、9-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)-  
 5-( $\beta$ -エピチオプロピルテルロメチル)-5-  
 [(2- $\beta$ -エピチオプロピルテルロエチル)セレノメ  
 チル]-3、7-ジチアノナン、1、10-ビス( $\beta$ -  
 エピチオプロピルテルロ)-5、6-ビス[(2- $\beta$ -  
 エピチオプロピルテルロエチル)チオ]-3、6、9-  
 トリチアデカン、1、11-ビス( $\beta$ -エピチオプロピ  
 ルテルロ)-4、8-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテル

ロメチル)-3、6、9-トリチアウンデカン、1、1  
 1-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)-5、7-ビ  
 ス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロメチル)-3、6、9-  
 トリチアウンデカン、1、11-ビス( $\beta$ -エピチオ  
 プロピルテルロ)-5、7-[ (2- $\beta$ -エピチオプロ  
 ピルテルロエチル)セレノメチル]-3、6、9-トリ  
 チアウンデカン、1、11-ビス( $\beta$ -エピチオプロピ  
 ルテルロ)-4、7-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテル  
 ロメチル)-3、6、9-トリチアウンデカン、テトラ  
 [(2-( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)アセチルメチ  
 ル)メタン、1、1、1-トリ(2-( $\beta$ -エピチオプロ  
 ピルテルロ)アセチルメチル)プロパン、テトラ[2-  
 (2-( $\beta$ -エピチオプロピルテルロメチル)アセチルメチ  
 ル)メタン、1、1、1-トリ(2-( $\beta$ -エピチオプロ  
 ピルテルロメチル)アセチルメチル)プロパン、ビス  
 (5、6-エピチオ-3-テルロヘキシル)セレニド、  
 2、3-ビス(6、7-チオエボキシ-1-セレナ-4-  
 テルロヘブチル)-1-(3、4-チオエボキシ-1-  
 テルロブチル)プロパン、1、1、3、3、-テトラ  
 キス(4、5-チオエボキシ-2-テルロベンチル)-  
 2-セレナプロパン、ビス(4、5-チオエボキシ-2-  
 テルロベンチル)-3、6、9-トリセレナウンデカ  
 ン-1、11-ビス(3、4-チオエボキシ-1-テル  
 ロブチル)、1、4-ビス(3、4-チオエボキシ-1-  
 テルロブチル)-2、3-ビス(6、7-チオエボキ  
 シ-1-セレナ-4-テルロヘブチル)ブタン、トリス  
 (4、5-チオエボキシ-2-テルロベンチル)-3-  
 セレナ-6-チアオクタン-1、8-ビス(3、4-チ  
 オエボキシ-1-テルロブチル)、ビス(5、6-エピ  
 チオ-3-テルロヘキシル)テルリド、2、3-ビス  
 (6、7-チオエボキシ-1-テルラ-4-テルロヘブ  
 チル)-1-(3、4-チオエボキシ-1-テルロブチ  
 ル)プロパン、1、1、3、3、-テトラキス(4、5-  
 チオエボキシ-2-テルロベンチル)-2-テルラ  
 プロパン、ビス(4、5-チオエボキシ-2-テルロベン  
 チル)-3、6、9-トリテラウンデカン-1、11-  
 ビス(3、4-チオエボキシ-1-テルロブチル)、  
 1、4-ビス(3、4-チオエボキシ-1-テルロブチ  
 ル)-2、3-ビス(6、7-チオエボキシ-1-テル  
 ラ-4-テルロヘブチル)ブタン、トリス(4、5-チ  
 オエボキシ-2-テルロベンチル)-3-テルラ-6-  
 チアオクタン-1、8-ビス(3、4-チオエボキシ-  
 1-テルロブチル)等

脂肪族環状骨格を有する化合物：(1、3または1、  
 4)-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)シクロヘキ  
 サン、(1、3または1、4)-ビス( $\beta$ -エピチオ  
 プロピルテルロメチル)シクロヘキサン、ビス[4-( $\beta$ -  
 エピチオプロピルテルロ)シクロヘキシル]メタン、  
 2、2-ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ)  
 シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-( $\beta$ -エピチオ

プロピルテルロ) シクロヘキシル] スルフィド、2, 5-  
 -ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロメチル)-1, 4-  
 -ジチアン、2, 5-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテル  
 ロエチルチオメチル)-1, 4-ジチアン、(2, 3ま  
 たは2, 5または2, 6)-ビス(3, 4-エピチオ-  
 1-テルロブチル)-1, 4-ジセレン、(2, 3ま  
 たは2, 5または2, 6)-ビス(4, 5-エピチオ-  
 2-テルロベンチル)-1, 4-ジセレン、(2, 4  
 または2, 5または5, 6)-ビス(3, 4-エピチオ  
 -1-テルロブチル)-1, 3-ジセレン、(2, 4 10  
 または2, 5または5, 6)-ビス(4, 5-エピチオ  
 -2-テルロベンチル)-1, 3-ジセレン、(2,  
 3または2, 5または2, 6または3, 5)-ビス  
 (3, 4-エピチオ-1-テルロブチル)-1-チア-  
 4-セレン、(2, 3または2, 5または2, 6ま  
 たは3, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベ  
 ンチル)-1-チア-4-セレン、(2, 4または4,  
 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル)-  
 1, 3-ジセレン、(2, 4または4, 5)-ビス  
 (4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル)-1, 3- 20  
 ジセレン、(2, 4または2, 5または4, 5)-  
 ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル)-1-チ  
 ア-3-セレン、(2, 4または2, 5または4,  
 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル)  
 -1-チア-3-セレン、2, 6-ビス(4, 5-  
 エピチオ-2-テルロベンチル)-1, 3, 5-トリセ  
 レン、ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) ト  
 リシクロセレナオクタン、ビス(3, 4-エピチオ-1  
 -テルロブチル) ジシクロセレナノナン、(2, 3ま  
 たは2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(3, 4- 30  
 エピチオ-1-テルロブチル) セレノファン、(2, 3  
 または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(4,  
 5-エピチオ-2-テルロベンチル) セレノファン、2  
 -(4, 5-チオエボキシ-2-テルロベンチル)-5  
 -(3, 4-チオエボキシ-1-テルロブチル)-1-  
 セレナシクロヘキサン、(2, 3または2, 4ま  
 たは2, 5または2, 6または3, 4または3, 5ま  
 たは4, 5)-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-テルロ  
 ブチル)-1-セレナシクロヘキサン、(2, 3ま  
 たは2, 4または2, 5または2, 6または3, 4ま  
 たは3, 5または4, 5)-ビス(4, 5-チオエボキシ  
 2-テルロベンチル)-1-セレナシクロヘキサン、  
 (2, 3または2, 5または2, 6)-ビス(3, 4-  
 エピチオ-1-テルロブチル)-1, 4-ジテル  
 ラン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビス(4, 5-  
 エピチオ-2-テルロベンチル)-1, 4-ジテル  
 ラン、(2, 4または2, 5または5, 6)-ビス(3,  
 4-エピチオ-1-テルロブチル)-1, 3-ジテル  
 ラン、(2, 4または2, 5または5, 6)-ビス(4,  
 5-エピチオ-2-テルロベンチル)-1, 3-ジテル 50

ラン、(2, 3または2, 5または2, 6または3,  
 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル)-  
 1-チア-4-テルラン、(2, 3または2, 5ま  
 たは2, 6または3, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-  
 テルロベンチル)-1-チア-4-テルラン、(2, 4  
 または4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロ  
 ブチル)-1, 3-ジテルラン、(2, 4または4,  
 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル)  
 -1, 3-ジテルラン、(2, 4または2, 5ま  
 たは4, 5)-ビス(3, 4-エピチオ-1-テルロブ  
 チル)-1-チア-3-テルラン、(2, 4または2,  
 5または4, 5)-ビス(4, 5-エピチオ-2-テル  
 ロベンチル)-1-チア-3-テルラン、2, 6-ビ  
 ス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル)-1, 3,  
 5-トリテルラン、ビス(3, 4-エピチオ-1-テル  
 ロブチル) トリシクロテルラオクタン、ビス(3, 4-  
 エピチオ-1-テルロブチル) ジシクロテルラノナン、  
 (2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビ  
 ス(3, 4-エピチオ-1-テルロブチル) テルロファ  
 ン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)  
 -ビス(4, 5-エピチオ-2-テルロベンチル) テル  
 ロファン、2-(4, 5-チオエボキシ-2-テルロベ  
 ンチル)-5-(3, 4-チオエボキシ-1-テルロブ  
 チル)-1-テルラシクロヘキサン、(2, 3ま  
 たは2, 4または2, 5または2, 6または3, 4ま  
 たは3, 5または4, 5)-ビス(3, 4-チオエボキシ  
 1-テルロブチル)-1-テルラシクロヘキサン、  
 (2, 3または2, 4または2, 5または2, 6ま  
 たは3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(4, 5-チ  
 オエボキシ-2-テルロベンチル)-1-テルラシクロ  
 ヘキサン等

芳香族骨格を有する化合物：(1, 3または1, 4)-  
 ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ) ベンゼン、(1,  
 3または1, 4)-ビス( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ  
 メチル) ベンゼン、ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロピ  
 ルテルロ) フェニル] メタン、2, 2'-ビス[4-( $\beta$ -  
 エピチオプロピルテルロ) フェニル] アロバン、ビス  
 [4-( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ) フェニル] スル  
 フィド、ビス[4-( $\beta$ -エピチオプロピルテルロ) フ  
 ェニル] スルホン、4, 4'-ビス( $\beta$ -エピチオ  
 プロピルテルロ) ビフェニル等

さらには、これらの化合物の $\beta$ -エピチオプロピル基の  
 水素の少なくとも1個がメチル基で置換された化合物も  
 具体例となる。

【0012】さらには、不飽和基を有する有機化合物も  
 上述の(A)~(E)に含まれる。これらの好ましい具  
 体的例示としては、ビニルフェニルチオグリシジルエー  
 テル、ビニルベンジルチオグリシジルエーテル、チオグ  
 リシジメタクリレート、チオグリシジルアクリレー  
 ト、アリルチオグリシジルエーテル等、をあげることが



できる。

【0013】また、これ以外にも、エピチオ基を1個有する化合物の具体例として、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド、チオグリシドール等の化合物類、酢酸、プロピオン酸、安息香酸等のモノカルボン酸のチオグリシジルエステル類、メチルチオグリシジルエーテル、エチルチオグリシジルエーテル、プロピルチオグリシジルエーテル、ブチルチオグリシジルエーテル等のチオグリシジルエーテル類をあげることができる。

【0014】以上のなかでより好ましいのは、(B)エピチオアルキルオキシ基を有する有機化合物、(C)エピチオアルキルチオ基を有する有機化合物、(D)エピチオアルキルセレン基を有する有機化合物または(E)エピチオアルキルテルロ基を有する有機化合物であり、特に好ましいのは、(C)エピチオアルキルチオ基を有する有機化合物または(D)エピチオアルキルセレン基を有する有機化合物である。特に好ましいものの具体例は、上述の具体的例示であるβ-エピチオプロピルチオ基またはβ-エピチオプロピルセレン基を有する鎖状化合物、分岐状化合物、脂肪族環状化合物、芳香族化合物、ヘテロ環化合物等である。

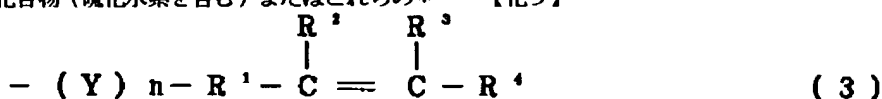
【0015】本発明で(2)式のエビスルフィド化合物を製造する際に原料となる対応する(1)式で表されるエポキシ化合物とは、(2)式の三員環中の硫黄原子が酸素原子に置換しただけで、他の構造に変化はない。すなわち、式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびYは同一である。

【0016】発明において(2)式のエビスルフィド化合物を製造する際に原料となる対応する(1)式のエポキシ化合物は、①アルキルリチウムやグリニヤルに代表されるカルボアニオン、ヒドロキシ基を有する化合物(水を含む)またはこれらの金属塩等、②メルカプト基を有する硫黄化合物(硫化水素を含む)またはこれらの\*

\*金属塩等、③セレンール基を有するセレン化合物またはこれらの金属塩等、または④テルロール基を有するテルル化合物またはこれらの金属塩等と、エピハロヒドリンまたはアルキルエピハロヒドリンを反応させて製造される。本反応は必要に応じてテトラブチルアンモニウムブロマイドに代表される相関移動触媒、界面活性剤、アルカリ等を使用しても構わない。エピクロロヒドリンもしくはアルキルエピハロヒドリン化合物は、上述の①アルキルリチウムやグリニヤルに代表されるカルボアニオン、ヒドロキシ基を有する化合物(水を含む)またはこれらの金属塩等、②メルカプト基を有する硫黄化合物(硫化水素を含む)またはこれらの金属塩等、③セレンール基を有するセレン化合物またはこれらの金属塩等、または④テルロール基を有するテルル化合物またはこれらの金属塩等に対して、理論量以上を使用するが、生成物の純度、反応速度、経済性等を重視するのであれば、これ以下でもこれ以上の量を使用してもかまわない。すなわち、生成物の純度、反応速度、経済性等を重視するのであれば、これ以下でもこれ以上の量を使用してもかまわない。好ましくは理論量～理論量の10倍モル使用し反応する。より好ましくは理論量～理論量の5倍モルを使用し反応する。反応は、無溶媒あるいは溶媒中のいずれでもかまわない。具体例としては、水、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等があげられる。反応温度は通常0～100℃で実施されるが、好ましくは0～60℃である。反応時間は上記の各種条件下で反応が完結する時間であればかまわないが通常10時間以下が適当である。

【0017】式(1)のエポキシ化合物の別の製法として、対応する式(3)で表される不飽和化合物を有機過酸、アルキルヒドロペルオキサイド、過酸化水素等による酸化により製造する方法もあげられる。

【化5】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数0～10の炭化水素、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基または水素を示す。YはO、S、SeまたはTeを示し、nは0または1を示す。)

【0018】本発明で(1)式で表されるエポキシ化合物から(2)式のエビスルフィド化合物を製造する際には、該エポキシ化合物のエーテル構造をスルフィド構造に変換するチア化剤としてはチオシアン酸塩を使用する。使用するチアシアン酸塩としては、アルカリまたはアルカリ土類金属のチオシアン酸塩、チオシアン酸アンモニウムを使用し、これらを併用しても構わない。具体的に好ましいチオシアン酸塩は、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カルシウム ※50

※ム、チオシアン酸バリウム、チオシアン酸アンモニウムである。また、チオシアン酸塩は、(1)式のエポキシ化合物のエポキシ基数に対応するモル数、すなわち理論量を使用するが、生成物の純度、反応速度、経済性等を重視するのであれば、これ以下でもこれ以上の量を使用してもかまわない。好ましくは理論量～理論量の5倍モル使用し反応させる。より好ましくは理論量～理論量の2.5倍モルを使用し反応させる。

【0019】本発明の(2)式のエビスルフィド化合物を製造する際の反応は、チオシアン酸塩が可溶な水と、(1)式で表されるエポキシ化合物が溶解可能な有機溶媒の混合溶媒中で行う。通常、水/有機溶媒=0.1～10.0の体積比で使用するが、好ましくは水/有機溶

媒＝0.2～5.0の体積比で使用する。この体積比が、0.1未満の場合はチオシアン酸塩が溶解不十分となり反応が十分進行しないため収率が低下し、10.0を超えるとポリマーの生成が顕著となる。

【0020】本明細書でいう原料であるエポキシ化合物が溶解可能な有機溶媒の具体例として、メタノール、エタノール等のアルコール類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のヒドロキシエーテル類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。以上挙げたなかでも好ましくは、炭素数3以下のアルコールであり、より好ましくはメタノールまたはエタノールである。

【0021】また、反応液中に反応効率を向上させる目的で、必要に応じてテトラブチルアンモニウムブロマイドに代表される相関移動触媒、界面活性剤等を添加してもかまわない。

【0022】本発明の製造方法において、反応温度は非常に重要である。具体的には、反応温度は、10～40℃で実施する。反応温度が10℃未満の場合、反応収率の著しい低下を招くと同時に、得られる光学材料の耐酸化性が低下し、40℃を越える場合、ポリマーが析出するため反応収率が低下して光学材料の白濁化が生じ、さらには耐熱性の低下を引き起こす。反応時間は、上記の温度条件下で、反応が完結する時間であればかまわないが、通常20時間以下が適当である。

【0023】反応生成物に酸性水溶液を用いた洗浄を行うことによって、(2)式のエビスルフィド化合物の安定性を向上せしめることが可能である。酸性水溶液に用いる酸の具体例としては、硝酸、塩酸、硫酸、ホウ酸、ヒ酸、燐酸、青酸、酢酸、過酢酸、チオ酢酸、蔞酸、酒石酸、コハク酸、マレイン酸等があげられる。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。これらの酸の水溶液は通常pH6以下で効果を現すが、より効果的な範囲はpH3～0の範囲である。

【0024】洗浄後の反応混合物中に水や有機溶剤が残存している場合は、これを減圧下で留去することは、得られる光学材料の透明性や耐熱性などの品質を向上させる有効な手段である。減圧下での留去は、通常0.1～10000Paで10～100℃で実施する。留去時間は上記の各種条件下で留去が完結する時間であればかまわないが通常24時間以下が適当である。

【0025】本発明の製造方法で得られたエビスルフィド化合物を、蒸留やろ過等を行い精製することは、光学材料の品質をさらに高める上から好ましい。通常、蒸留は0.1～10000Paの減圧下で0～100℃で実施する。ろ過は0.05～10ミクロ程度の孔径を有す

るフィルターで、凝固点～50℃で不純物やポリマー等をろ過する。

【0026】本発明で式(2)のエビスルフィド化合物から光学材料を製造するために使用する硬化触媒としては、アミン類、フォスフィン類、鉬酸類、ルイス酸類、有機酸類、ケイ酸類、四フッ化ホウ酸等を挙げることができる。具体例としては、

(1) エチルアミン、*n*-プロピルアミン、*sec*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*i*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミステリルアミン、1,2-ジメチルヘキシルアミン、3-ペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソブトキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、アミノシクロペンタン、アミノシクロヘキサン、アミノノルボルネン、アミノメチルシクロヘキサン、アミノベンゼン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、 $\alpha$ -フェニルエチルアミン、ナフチルアミン、フルフリルアミン等の1級アミン；エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノブタン、1,3-ジアミノブタン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ビス-(3-アミノプロピル)エーテル、1,2-ビス-(3-アミノプロポキシ)エタン、1,3-ビス-(3-アミノプロポキシ)-2,2'-ジメチルプロパン、アミノエチルエタノールアミン、1,2-、1,3-あるいは1,4-ビスアミノシクロヘキサン、1,3-あるいは1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,3-あるいは1,4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1,3-あるいは1,4-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、水添4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2-あるいは4-アミノビペリジン、2-あるいは4-アミノメチルビペリジン、2-あるいは4-アミノエチルビペリジン、*N*-アミノエチルビペリジン、*N*-アミノプロピルビペリジン、*N*-アミノエチルモルホリン、*N*-アミノプロピルモルホリン、イソホロンジアミン、メンタンジアミン、1,4-ビスアミノプロピルビペラジン、*o*-、*m*-、あるいは*p*-フェニレンジアミン、2,4-あるいは2,6-トリレンジアミン、2,4-トルエンジアミン、*m*-アミノベンジルアミン、4-クロロ-*o*-フェニレンジアミン、テトラクロロ-*p*

-キシリレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-m  
 -フェニレンジアミン、m-、あるいはp-キシリレン  
 ジアミン、1, 5-あるいは、2, 6-ナフタレンジア  
 ミン、ベンジジン、4, 4'-ビス(o-トルイジ  
 ン)、ジアニジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメ  
 タン、2, 2-(4, 4'-ジアミノジフェニル)プロ  
 パン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,  
 4'-チオジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニル  
 スルホン、4, 4'-ジアミノジトリルスルホン、メチ  
 レンビス(o-クロロアニリン)、3, 9-ビス(3-  
 アミノプロピル) 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピ  
 ロ[5, 5]ウンデカン、ジエチレントリアミン、イミ  
 ノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミ  
 ン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレン  
 テトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレ  
 ンヘキサミン、N-アミノエチルピペラジン、N-アミ  
 ノプロピルピペラジン、1, 4-ビス(アミノエチルピ  
 ペラジン)、1, 4-ビス(アミノプロピルピペラジ  
 ン)、2, 6-ジアミノピリジン、ビス(3, 4-ジア  
 ミノフェニル)スルホン等の1級ボリアミン; ジエチル  
 アミン、ジアロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジ  
 -sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-n  
 -ペンチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジヘキシ  
 ルアミン、オクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)  
 アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、ピロ  
 リジン、ピペリジン、2-, 3-, 4-ピコリン、2,  
 4-, 2, 6-, 3, 5-ルベチジン、ジフェニルアミ  
 ン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジベン  
 ジルアミン、メチルベンジルアミン、ジナフチルアミ  
 ン、ピロール、インドリン、インドール、モルホリン等  
 の2級アミン; N, N'-ジメチルエチレンジアミン、  
 N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N,  
 N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'  
 -ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメ  
 チル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-  
 1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5  
 -ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジ  
 アミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミ  
 ノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、  
 N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N,  
 N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'  
 -ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエ  
 チル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-  
 1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 6  
 -ジアミノヘキサン、ピペラジン、2-メチルピペラジ  
 ン、2, 5-あるいは2, 6-ジメチルピペラジン、ホ  
 モピペラジン、1, 1-ジ-(4-ピペリジル)メタ  
 ン、1, 2-ジ-(4-ピペリジル)エタン、1, 3-  
 ジ-(4-ピペリジル)プロパン、1, 4-ジ-(4-  
 ピペリジル)ブタン、テトラメチルグアニジン等の2級

ボリアミン; トリメチルアミン、トリエチルアミン、ト  
 リ-n-プロピルアミン、トリiso-プロピルアミ  
 ン、トリ-1, 2-ジメチルプロピルアミン、トリ-3  
 -メトキシプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、  
 トリiso-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルア  
 ミン、トリ-ペンチルアミン、トリ-3-ペンチルアミ  
 ン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-オクチルア  
 ミン、トリ-2-エチルヘキシルアミン、トリ-ドデシ  
 ルアミン、トリ-ラウリルアミン、ジシクロヘキシルエ  
 チルアミン、シクロヘキシルジエチルアミン、トリ-シ  
 クロヘキシルアミン、N, N'-ジメチルヘキシルアミ  
 ン、N-メチルジヘキシルアミン、N, N'-ジメチルシ  
 クロヘキシルアミン、N-メチルジシクロヘキシルアミ  
 ン、N, N'-ジエチルエタノールアミン、N, N'-ジメ  
 チルエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミ  
 ン、トリエタノールアミン、トリベンジルアミン、N,  
 N'-ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミ  
 ン、トリフェニルアミン、N, N'-ジメチルアミノ-p  
 -クレゾール、N, N'-ジメチルアミノメチルフェノー  
 ル、2-(N, N'-ジメチルアミノメチル)フェノー  
 ル、N, N'-ジメチルアニリン、N, N'-ジエチルアニ  
 リン、ピリジン、キノリン、N-メチルモルホリン、N  
 -メチルピペリジン、2-(2-ジメチルアミノエトキ  
 シ)-4-メチル-1, 3, 2-ジオキサボルナン等の  
 3級アミン; テトラメチルエチレンジアミン、ピラジ  
 ン、N, N'-ジメチルピペラジン、N, N'-ビス  
 ((2-ヒドロキシ)プロピル)ピペラジン、ヘキサメ  
 チレントトラミン、N, N, N', N'-テトラメチル  
 -1, 3-ブタンアミン、2-ジメチルアミノ-2-ヒ  
 ドロキシプロパン、ジエチルアミノエタノール、N,  
 N, N-トリス(3-ジメチルアミノプロピル)アミ  
 ン、2, 4, 6-トリス(N, N'-ジメチルアミノメチ  
 ル)フェノール、ヘプタメチルイソビグアニド等の3級  
 ボリアミン; イミダゾール、N-メチルイミダゾール、  
 2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、  
 N-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、4  
 -エチルイミダゾール、N-ブチルイミダゾール、2-  
 ブチルイミダゾール、N-ウンデシルイミダゾール、2  
 -ウンデシルイミダゾール、N-フェニルイミダゾー  
 ル、2-フェニルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾ  
 ール、2-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-  
 メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-2  
 -メチルイミダゾール、N-(2'-シアノエチル)-  
 2-ウンデシルイミダゾール、N-(2'-シアノエチ  
 ル)-2-フェニルイミダゾール、3, 3-ビス(2  
 -エチル-4-メチルイミダゾリル)メタン、アルキル  
 イミダゾールとイソシアヌール酸の付加物、アルキルイ  
 ミダゾールとホルムアルデヒドの縮合物等の各種イミダ  
 ゴール類; 1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウン  
 デセン-7, 1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノ

ネン-5、6-ジブチルアミノ-1、8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等のアミジン類;以上に代表されるアミン系化合物。

(2)(1)のアミン類と、鉱酸、ルイス酸、有機酸、ケイ酸、四フッ化ホウ酸等との塩。

(3)テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムアセテート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムフルオライド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムヨウダイド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムアセテート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファイト、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムハイドロゲンサルファイト、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムパラトルエンスルフォネート、テトラ-*n*-ヘキシルアンモニウムクロライド、テトラ-*n*-ヘキシルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-ヘキシルアンモニウムアセテート、テトラ-*n*-オクチルアンモニウムクロライド、テトラ-*n*-オクチルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-オクチルアンモニウムアセテート、トリメチル-*n*-オクチルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイド、トリエチル-*n*-オクチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムブロマイド、トリ-*n*-ブチル-*n*-オクチルアンモニウムクロライド、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウムフルオライド、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウムクロライド、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウムブロマイド、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウムヨウダイド、メチルトリフェニルアンモニウムクロライド、メチルトリフェニルアンモニウムブロマイド、エチルトリフェニルアンモニウムクロライド、エチルトリフェニルアンモニウムブロマイド、*n*-ブチルトリフェニルアンモニウムクロライド、*n*-ブチルトリフェニルアンモニウムブロマイド、1-メチルピリジニウムブロマイド、1-エチルピリジニウムブロマイド、1-*n*-ブチルピリジニウムブロマイド、1-*n*-ヘキシルピリジニウムブロマイド、1-*n*-オクチルピリジニウムブロマイド、1-*n*-ドデシルピリジニウムブロマイド、1-*n*-フェニルピリジニウムブロマイド、1-メチルピコリニウムブロマイド、1-エチルピコリニウムブロマイド、1-*n*-ブチルピコリニウムブロマイド、1-*n*-ヘキシルピコリニウムブロマイド、1-*n*-オクチルピコリニウムブロマイド、1-*n*-ドデシルピコリニウムブロマイド、1-*n*-フェニルピコリニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩。

イド、1-*n*-ドデシルピコリニウムブロマイド、1-*n*-フェニルピコリニウムブロマイド等の4級アンモニウム塩。

(4)テトラメチルホスホニウムクロライド、テトラメチルホスホニウムブロマイド、テトラエチルホスホニウムクロライド、テトラエチルホスホニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムヨウダイド、テトラ-*n*-ヘキシルホスホニウムブロマイド、テトラ-*n*-オクチルホスホニウムブロマイド、メチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、メチルトリフェニルホスホニウムヨウダイド、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムヨウダイド、*n*-ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-ブチルトリフェニルホスホニウムヨウダイド、*n*-ヘキシルトリフェニルホスホニウムブロマイド、*n*-オクチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、テトラキスヒドロキシメチルホスホニウムクロライド、テトラキスヒドロキシメチルホスホニウムブロマイド、テトラキスヒドロキシエチルホスホニウムクロライド、テトラキスヒドロキシブチルホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩。

(5)トリメチルスルホニウムブロマイド、トリエチルスルホニウムブロマイド、トリ-*n*-ブチルスルホニウムクロライド、トリ-*n*-ブチルスルホニウムブロマイド、トリ-*n*-ブチルスルホニウムヨウダイド、トリ-*n*-ブチルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリ-*n*-ヘキシルスルホニウムブロマイド、トリ-*n*-オクチルスルホニウムブロマイド、トリフェニルスルホニウムクロライド、トリフェニルスルホニウムブロマイド、トリフェニルスルホニウムヨウダイド等のスルホニウム塩。

(6)ジフェニルヨードニウムクロライド、ジフェニルヨードニウムブロマイド、ジフェニルヨードニウムヨウダイド等のヨードニウム塩。

(7)(1)のアミン類とボランおよび三フッ化ホウ素とのコンプレックス。

(8)トリメチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリ-*i*so-プロピルフォスフィン、トリ-*n*-ブチルフォスフィン、トリ-*n*-ヘキシルフォスフィン、トリ-*n*-オクチルフォスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルフォスフィン、トリベンジルホスフィン、トリス(2-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(ジエチルアミノ)ホスフィン、トリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、ジメチルフェニルフォスフィン、ジエチルフェニルフォスフィン、ジシクロヘキシルフェニルホスフィン、エチルジフェニルフォスフィン、ジフェニルシ

クロヘキシルホスフィン、クロロジフェニルホスフィン等のホスフィン類。

(9) 塩酸、硫酸、硝酸、燐酸、炭酸等の鉱酸類およびこれらの半エステル類。

(10) 3フッ化硼素、3フッ化硼素のエーテラート等に代表されるルイス酸類。

(11) 有機酸類およびこれらの半エステル類。

(12) ケイ酸、四フッ化ホウ酸。

(13) ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジクロリドおよびトリブチルスズクロリド等のスズ化合物。等である。これらのなかで硬化物の着色が少なく好ましいものは、1級モノアミン、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、ホスフィン、スズ化合物、4級ホスホニウム塩、3級スルホニウム塩、2級ヨードニウム塩であり、より好ましいものは、エビスルフィド基と反応し得る基を1個以下有する化合物である、2級モノアミン、3級モノアミン、3級ポリアミン、イミダゾール類、アミジン類、4級アンモニウム塩、ホスフィン類、4級ホスホニウム塩、3級スルホニウム塩、2級ヨードニウム塩である。また、これらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。以上の硬化触媒は、

(2) 式で表される構造を有するエビスルフィド化合物1モルに対して通常0.0001モルから1.0モル使用するが、好ましくは、0.0001モルから0.5モル、より好ましくは、0.0001モルから0.1モル、最も好ましくは、0.0001モルから0.05モル使用する。硬化触媒の量が1.0モルより多いと硬化物の屈折率、耐熱性が低下し、着色する。また、0.0001モルより少ないと十分に硬化せず耐熱性が不十分となる。

【0027】また、本発明の組成物は(2)式中のエピチオ基と反応可能な官能基を1個以上有する化合物、あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、これらの単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、さらには、エピチオ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物と硬化重合することもできる。これらの化合物の具体例としては、特開平9-255781号公報に記載したもののがあげられる。

【0028】不飽和基を有する化合物を使用する際には、重合促進剤として、ラジカル重合開始剤を使用する事は好ましい方法である。ラジカル重合開始剤とは、加熱あるいは紫外線や電子線によってラジカルを生成するものであれば良く、具体例としては、特開平9-255781号公報に記載したもののがあげられる。

【0029】また、本発明の光学材料製造方法において、公知の酸化防止剤や紫外線吸収剤等の添加剤を加えて、得られる材料の実用性をより向上せしめることはもちろん可能である。また、本発明の光学材料は重合中に

型から剥がれやすい傾向があり、場合によっては公知の外部および/または内部密着性改善剤を使用または添加して、得られる硬化材料と型の密着性を向上せしめることも有効である。

【0030】本発明の組成物は良好な硬化後の材料に良好な耐酸化性を付与せしめるために、坑酸化成分としてSH基を1個以上有する化合物を単独もしくは公知の酸化防止剤と併用して使用することも可能である。ここで言うSH基を1個以上有する化合物とは、メルカプタン類、チオフェノール類、および、ビニル、芳香族ビニル、メタクリル、アクリル、アリル等の不飽和基を有するメルカプタン類、チオフェノール類等があげられる。具体例としては、特開平9-255781号公報に記載したもののがあげられる。

【0031】また、染色性、強度等の性能改良を目的にSH基以外の活性水素を1個以上有する化合物を使用することも可能である。ここで言う活性水素とは、例えば、水酸基、カルボキシル基、アミド基の水素および1,3-ジケトン、1,3-ジカルボン酸およびそのエステル、3-ケトカルボン酸およびそのエステル類の2位の水素等であり、SH基以外の活性水素を1分子あたり1個以上有する化合物の具体例は、アルコール類、フェノール類、メルカプトアルコール類、ヒドロキシチオフェノール類、カルボン酸類、メルカプトカルボン酸類、ヒドロキシカルボン酸類、アミド類、1,3-ジケトン類、1,3-ジカルボン酸およびそのエステル類、3-ケトカルボン酸およびそのエステル類、および、ビニル、芳香族ビニル、メタクリル、アクリル、アリル等の不飽和基を有するアルコール類、フェノール類、メルカプトアルコール類、ヒドロキシチオフェノール類、カルボン酸類、メルカプトカルボン酸類、ヒドロキシカルボン酸類、アミド類、1,3-ジケトン類、1,3-ジカルボン酸およびそのエステル類、3-ケトカルボン酸およびそのエステル類等があげられる。具体例としては、特開平9-255781号公報に記載したもののがあげられる。

【0032】本発明において光学材料製造方法は、原料となる(2)式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物単独もしくはその組成物および触媒と所望により使用されるエピチオ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、エピチオ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物、さらには所望に応じて使用される前述の坑酸化成分、染色性および強度等の性能改良成分、密着性改善剤、既述の坑酸化成分以外の酸化防止剤、紫外線吸収剤、ラジカル重合開始剤、各種性能改良剤等の添加剤を全組成に対して0.001重量%~80重量%、好ましくは0.01重量%~50重量%、より好ましくは0.

0.1重量%~3.0重量%を混合後、以下の様にして重合硬化してレンズ等の光学材料とされる。即ち、混合後の原料をガラスや金属製の型に注入し、加熱によって重合硬化反応を進めた後、型から外し製造される。

【0033】(2)式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物単独もしくはその組成物の一部または全量を、注型前に触媒の存在下または非存在下、攪拌下または非攪拌下で-100~160℃で、0.1~72時間かけて予備的に重合せしめた後、組成物を調製して注型を行う事も可能である。この予備的な重合条件は、好ましくは-10~100℃で1~48時間、より好ましくは0~60℃で1~48時間で実施する。硬化時間は0.1~100時間、通常1~48時間であり、硬化温度は-10~160℃、通常-10~140℃である。重合は所定の重合温度で所定時間のホールド、0.1℃~100℃/hの昇温、0.1℃~100℃/hの降温およびこれらの組み合わせで行うことができる。また、硬化終了後、材料を50から150℃の温度で10分から5時間程度アニール処理を行う事は、本発明の光学材料の歪を除くために好ましい処理である。さらに必要に応じて染色、ハードコート、反射防止、防曇性付与等表面処理を行うことができる。

【0034】本発明の硬化樹脂光学材料の製造方法は、さらに詳しく述べるならば以下の通りである。前述の様に、主原料および副原料を混合後、型に注入硬化して製造されるが、(2)式で表される構造を1分子中に1個以上有する化合物単独もしくはその組成物および触媒と所望により使用されるエピチオ基と反応可能な官能基を2個以上有する化合物あるいは、これらの官能基1個以上と他の単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、単独重合可能な官能基を1個以上有する化合物、エピチオ基と反応可能でかつ単独重合も可能な官能基を1個有する化合物、さらには所望に応じて使用される、抗酸化成分、染色性および強度等の性能改良成分、さらには密着性改善剤、安定剤、ラジカル重合開始剤等は、全て同一容器内で同時に攪拌下に混合しても、各原料を段階的に添加混合しても、数成分を別々に混合後さらに同一容器内で再混合しても良い。各原料および副原料はいかなる順序で混合してもかまわない。混合にあたり、設定温度、これに要する時間等は基本的には各成分が十分に混合される条件であればよいが、過剰の温度、時間は各原料、添加剤間の好ましくない反応が起こり、さらには粘度の上昇をきたし注型操作を困難にする等適当ではない。混合温度は-50℃から100℃程度の範囲で行われるべきであり、好ましい温度範囲は-30℃から50℃、さらに好ましいのは、-5℃から30℃である。混合時間は、1分から5時間、好ましくは5分から2時間、さらに好ましくは5分から30分、最も好ましいのは5分から15分程度である。各原料、添加剤の混合前、混合時あるいは混合後に、減圧下に脱ガス操作を行

う事は、後の注型重合硬化中の気泡発生を防止する点からは好ましい方法である。この時の減圧度は0.1mmHgから700mmHg程度で行うが、好ましいのは10mmHgから300mmHgである。さらには、これらの混合物あるいは混合前の主、副原料を0.05~3μm程度の孔径を有するフィルターで不純物等を濾過し精製することは本発明の光学材料の品質をさらに高める上からも好ましい。

#### 【0035】

10 【発明の効果】本発明の(2)式で表されるエピチオ構造を有するエビスルフィド化合物の適正な反応条件を開発したことより、反応収率の向上と該化合物より得られる光学材料の黄色化や白濁化および耐熱性の低下が阻止された。これにより、従来技術に比べ、高い屈折率とアップ数のバランスを有する高屈折率光学材料の品質が飛躍的に向上した。

#### 【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、得られたレンズの評価は以下の方法で行った。

##### 1. 黄色度

色彩計を用いてレンズの $\delta YI$ 値を測定した。 $\delta YI$ 値が低いほど黄色度は良好であり、通常、この値が1.5以下であれば眼鏡用光学材料として使用可能である。

##### 2. 白濁

暗室内蛍光灯照射下でレンズの濁りの有無を観察した。

無：観察されない

有：白い濁りが観察される

##### 3. 耐熱性

30 動的粘弾性測定装置を用いて、90℃の弾性率を測定した。通常、この弾性率が250MPa以上あれば眼鏡用光学材料として使用可能である。

#### 【0037】実施例1

攪拌機、温度計、窒素導入管を装着したフラスコにビス(β-エポキシプロピルチオ)エタン516.0g(2.5mol)とチオシアン酸カリウム971.8g(10mol)、さらに溶媒として水1.6lおよびメタノール1.6lを仕込み、窒素雰囲気下で15℃で15時間反応させた。反応中にポリマーの析出はみられなかった。反応後トルエン4.3lで反応物を抽出し、10%硫酸水溶液520mlで洗浄、水520mlで4回洗浄後、過剰の溶媒を留去したところビス(β-エピチオプロピカチオ)エタン459.0g(収率77%)を得た。次に、得られたビス(β-エピチオプロピルチオ)エタン100重量部に触媒としてトリエチルアミン0.9重量部を混合、室温で攪拌し均一液とした。ついでこれを脱泡、ろ過後、2.5mm厚の平板レンズ用モールドに注入し、オープン中で20℃から90℃まで20時間かけて昇温して重合硬化させ、レンズを製造した。得られたレンズは良好な耐熱性および物理特性を示

し、また、屈折率が1.71、アッペ数36の優れた光学特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。収率、レンズの黄色度および白濁の評価結果を表2に示した。

#### 【0038】実施例2～10

攪拌機、温度計、窒素導入管を装着したフラスコに表1に示す各種エポキシ化合物2.5molとチオシアン酸塩10mol、さらに溶媒3.2lを表1に示す反応温度、反応時間、チオシアン酸塩の種類、水と有機溶媒の比率を変化させる以外は実施例1を繰り返して、表1に示すエビスルフィド化合物を製造し、これからレンズを製造した。実施例9および実施例10では反応中にポリマーの析出が若干みられたが、実施例2～8ではポリマーの析出はみられなかった。得られたレンズは良好な耐熱性および物理特性を示し、また、屈折率が1.70～1.71、アッペ数36の優れた光学特性を有するのみならず、さらに表面状態は良好であり、脈理、面変形もほとんど認められなかった。収率、レンズの黄色度および白濁の評価結果を表2に示した。

#### 【0039】比較例1、2

ビス(β-エビチオプロピルチオ)エタンを製造する反応温度および反応時間を表1に記載の通りに変化させる\*

20 【0042】

【表1】

	温度	時間	反応条件 チオシアン酸塩 <sup>1)</sup>	溶媒(wt) <sup>2)</sup>	エポキシ化合物 <sup>3)</sup>	エビスルフィド化合物 <sup>4)</sup>
実施例1	15℃	15時間	TCK	水/MA=1/1	BEPOTE	BEPTTE
実施例2	25℃	10時間	TCK	水/MA=1/1	BEPOTE	BEPTTE
実施例3	35℃	6時間	TCK	水/MA=1/1	BEPOTE	BEPTTE
実施例4	25℃	10時間	TCN	水/MA=4/1	BEPOTE	BEPTTE
実施例5	25℃	10時間	TCN	水/MA=1/4	BEPOTE	BEPTTE
実施例6	25℃	10時間	TCK	水/MA=1/1	BEPOS	BEPTS
実施例7	25℃	10時間	TCK	水/EA=1/1	BEPOTES	BEPTES
実施例8	25℃	12時間	TCN	水/EA=1/1	BEPOTES	BEPTES
実施例9	25℃	10時間	TCK	水/MA=1/15	BEPOTE	BEPTTE
実施例10	25℃	10時間	TCK	水/MA=15/1	BEPOTE	BEPTTE
比較例1	5℃	35時間	TCK	水/MA=1/1	BEPOTE	BEPTTE
比較例2	45℃	4時間	TCK	水/MA=1/1	BEPOTE	BEPTTE
比較例3	45℃	10時間	TCK	水/MA=1/15	BEPOTE	BEPTTE
比較例4	45℃	10時間	TCK	水/MA=15/1	BEPOTE	BEPTTE

1) チオシアン酸カリウム: TCK、チオシアン酸ナトリウム: TCN.

2) メタノール: MA、エタノール: EA.

3) ビス(β-エビチオプロピルチオ)エタン: BEPOTE.

ビス(β-エビチオプロピル)スルフィド: BEPOS.

ビス(β-エビチオプロピルチオエチル)スルフィド: BEPOTES.

4) ビス(β-エビチオプロピルチオ)エタン: BEPTTE.

ビス(β-エビチオプロピル)スルフィド: BEPTS.

ビス(β-エビチオプロピルチオエチル)スルフィド: BEPTES.

【0043】

※ ※【表2】

\* 以外は実施例1を繰り返した。比較例2では反応中にポリマーの析出がみられた。表2に示すとおり得られたレンズは、反応温度が本発明の範囲外であったために収率が大きく低下し、レンズの黄色度が著しく高かった。また、反応温度が45℃とした場合はレンズが白濁し、耐熱性が低下した。

#### 【0040】比較例3

ビス(β-エビチオプロピルチオ)エタンを製造する溶媒の比率を水/メタノール=1/15と変化させる以外は実施例2を繰り返した。反応中にポリマーの析出がみられた。表1に示すとおり、得られたレンズは黄色度が高かった。

#### 【0041】比較例4

ビス(β-エビチオプロピルチオ)エタンを製造する溶媒の比率を水/メタノール=15/1と変化させる以外は実施例2を繰り返した。表1に示すとおり、反応温度が高くかつ水が有機溶媒に対し過剰であったために、反応中にポリマーが激しく析出し、ビス(β-エビチオプロピルチオ)エタンが得られなかった。

	黄色度	白濁の有無	耐熱性(MPa)	収率 (%)
実施例1	0.8	無	400	77
実施例2	0.9	無	380	80
実施例3	1.0	無	370	79
実施例4	0.9	無	380	75
実施例5	0.8	無	390	77
実施例6	0.8	無	550	79
実施例7	0.8	無	330	79
実施例8	0.8	無	340	77
実施例9	1.0	無	380	44
実施例10	1.0	無	390	37
比較例1	1.6	無	340	20
比較例2	1.5	有	200	26
比較例3	1.6	有	180	14
比較例4	—	—	—	0

フロントページの続き

(72)発明者 新美 德基

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 堀越 祐

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 柴牟田 正則

大阪市大正区船町1丁目3番27号 三菱瓦  
斯化学株式会社浪速工場内

(72)発明者 植村 伸幸

大阪市大正区船町1丁目3番27号 三菱瓦  
斯化学株式会社浪速工場内